ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1891-1892. N° 6.

SUR QUELQUES NOUVEAUX
CHLORURES DOUBLES

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe.

Présentée et soutenue, le 28 juillet 1892,

PAR

M. CHASSEVANT, Allyre,

Né à Paris le 24 mars 1865,
Préparateur du Cours de Chimie minérale à l'École supérieure de Pharmacie,
Licencié ès sciences physiques,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie.

JURY : MM. RICHE, *Président.*
MOISSAN, *Professeur.*
LEIDIÉ, *Agrégé.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1891-1892. N° 6.

SUR QUELQUES NOUVEAUX

CHLORURES DOUBLES

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe.

Présentée et soutenue, le juillet 1892,

PAR

M. CHASSEVANT, Allyre,

Né à Paris le 24 mars 1865,
Préparateur du Cours de Chimie minérale à l'École supérieure de Pharmacie,
Licencié ès sciences physiques,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie.

JURY : MM. RICHE, *Président*.
MOISSAN, *Professeur*.
LEIDIÉ, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, ✻, ❀ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ❀ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ❀ I.

PROFESSEURS.

MM. A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, O ✻, ❀ I....	Zoologie.
Planchon, ✻, ❀ I....	Matière médicale.
Riche, O ✻, ❀ I....	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✻, ❀ I....	Chimie organique.
Le Roux, ✻, ❀ I....	Physique.
Bourgoin, ✻, ❀ I....	Pharmacie galénique.
Bouchardat, ❀ I....	Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, ❀ I....	Cryptogamie.
Prunier, ❀ I....	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Institut, ✻, ❀ A....	Toxicologie.
Guignard, ❀ I....	Botanique.
Villiers-Moriamé, ❀ A, *Agrégé, chargé de cours*....	Chimie analytique. (*Cours complémentaire.*)

Directeur et Professeur honoraire : M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ❀ I.
Professeur honoraire : M. Berthelot, Membre de l'Institut, G. O ✻, ❀ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Beauregard, ❀ I.
Villiers-Moriamé, ❀ A.
Leidié, ❀ A.
Gautier.

MM. Bouvier, ❀ A.
Bourquelot, ❀ A.
Béhal.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Ouvrard : 1re année....	Chimie.
Lextrait, ❀ A : 2e année....	Chimie.
Quesneville, ❀ A. : 2e année....	Physique.
Radais : 3e année....	Micrographie

Bibliothécaire : M. Dorveaux, ❀ A.

A MON VÉNÉRÉ MAITRE

M. A. RICHE,

Membre de l'Académie de Médecine,
Professeur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie,
Directeur des essais à la Monnaie de France,
Officier de la Légion d'honneur.

Son élève reconnaissant.

SUR QUELQUES NOUVEAUX

CHLORURES DOUBLES.



INTRODUCTION.

L'étude des combinaisons des sels entre eux est un sujet inépuisable et toujours intéressant; elle permet de faire ressortir les analogies et les différences qui existent entre les divers corps et permet de vérifier ou modifier les classifications des corps simples.

Aussi les chimistes se sont-ils livrés de tout temps à l'étude des sels doubles. C'est à des travaux de cette nature que l'on doit la classe des aluns et on a pu démontrer ainsi l'analogie des métaux appartenant à la série magnésienne.

Les combinaisons des sels haloïdes entre eux ont aussi excité la sagacité des chimistes.

Cette étude fut entreprise méthodiquement par Bonsdorff en 1827. Il voulait démontrer que les chlorures, ne pouvant pas être assimilés aux autres sels puisqu'ils ne contenaient pas d'oxygène et n'étaient que des composés binaires, devaient, en se combinant entre eux, donner de véritables sels analogues aux composés ternaires formés avec l'oxygène. Il les appelait des *chlorosels*.

Bonsdorff, considérant le chlore comme un élément semblable à l'oxygène, supposait que les combinaisons du chlore avec les métalloïdes jouaient le rôle d'acides; tandis que l'union du chlore et des métaux, formant de véritables bases, pouvaient se combiner avec un chlorure acide pour donner naissance à un chlorosel.

Malheureusement, les chlorures des métalloïdes sont difficiles à obtenir purs. Ils sont très instables et se dissocient tous en présence de l'eau, ce qui empêche de les faire réagir sur les chlorures métalliques pour préparer

des sels doubles. Bonsdorff a supposé que, de même que les oxydes de certains métaux peuvent être considérés comme des acides et les autres comme des bases, les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux jouaient le rôle de base, et que ceux des deux dernières familles, platine, or, mercure, jouaient le rôle d'acide.

Ce sont ces derniers que Bonsdorff a choisis et dont il a étudié méthodiquement toutes les combinaisons avec les autres chlorures.

Cette théorie, qui considérait les chlorures doubles comme de véritables sels, ne fut pas admise par Berzélius. Dans son *Traité de Chimie*, il considère les chlorures comme des sels doubles analogues aux sulfates doubles.

Dumas, au contraire, admettait la théorie de Bonsdorff. M. Dehérain, dans sa Thèse, 1859, entreprit de démontrer le bien-fondé de ces vues théoriques. Dans des expériences ingénieuses, il déplaça un chloracide par un autre chloracide et une chlorobase par une autre chlorobase, et il démontrait que ces chlorosels se comportaient entre eux comme des sels simples, vis-à-vis de la loi de Berthollet.

Ces discussions théoriques ont engendré de nombreux travaux sur les combinaisons des chlorures entre eux et le nombre des chlorures doubles connus est très considérable.

Lorsqu'on aborde cette question, on s'aperçoit que les combinaisons des chlorures des métaux précieux, or, mercure, platine, ont été étudiées avec grand soin et que beaucoup d'auteurs se sont occupés de cette classe de composés. Les travaux sur les chloroplatinates, chloroplatinites et chlorures doubles de mercure sont exposés dans tous les Traités de Chimie, ce qui s'explique par la grande importance de ces composés.

Les savants qui ont découvert et étudié les métaux rares se sont aussi occupés des combinaisons de leurs chlorures avec les chlorures alcalins. Mais, lorsqu'on étudie les métaux ordinaires appartenant à la série du fer et du cuivre, les travaux sur leurs chlorures doubles sont rares et généralement anciens. Ils sont, en outre, épars un peu partout et l'on ne peut arriver à les connaître que par des recherches laborieuses.

En faisant ces recherches, j'ai remarqué que les combinaisons des chlorures métalliques avec le chlorure de lithium ont été jusqu'ici peu étudiées. On se contente, la plupart du temps, de signaler ces composés en leur attribuant des qualités analogues à celles des chlorures doubles formés par le chlorure de potassium et les chlorures métalliques.

C'est ce qui m'a suggéré l'idée d'étudier les combinaisons des chlorures des métaux de la série du fer et du cuivre avec le chlorure de lithium.

L'exposition des résultats de cette étude fournira le sujet de cette Thèse.

Dans une première Partie, j'exposerai les modes de formation, les propriétés générales, la constitution des chlorures doubles que j'ai obtenus en combinant les chlorures métalliques du manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre, cadmium, étain avec le chlorure de lithium.

Je décrirai en même temps les précautions qu'on doit prendre pour recueillir et conserver ces composés ainsi que les méthodes d'analyses que j'ai employées pour déterminer leurs formules.

Je ferai à propos de chacun de ces métaux et à côté des composés nouveaux que j'ai obtenus la description des chlorures doubles connus formés par ces métaux avec les chlorures alcalins.

Ce rapprochement permettra au lecteur de se rendre compte des rapports et des différences qui existent entre ces composés.

Dans une seconde Partie, je ferai ressortir ces ressemblances et ces différences par la comparaison de ces chlorures doubles entre eux et avec les chlorhydrates de chlorure formés avec ces mêmes métaux.

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS.

Les chlorures sont des sels solides à la température ordinaire, ils sont fusibles à des températures peu élevées et presque tous volatils ou décomposables par la chaleur.

Ils sont solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent, sous-chlorure de mercure, sous-chlorure de cuivre, et du chlorure de plomb, qui est soluble dans l'eau bouillante et se dépose par refroidissement.

Deux méthodes s'offrent donc à nous pour préparer les chlorures doubles :

1° La voie sèche;

2° La voie humide.

On prépare les chlorures doubles par voie sèche en fondant, dans un

creuset de porcelaine ou dans une nacelle, les deux chlorures que l'on veut combiner en proportions convenables, et en laissant refroidir lentement le mélange.

MM. Berthelot et Isloway [1] ont étudié d'une façon complète, et avec les données thermiques, les conditions de formation des chlorures doubles par ce procédé.

Ils ont constaté que les chlorures doubles obtenus par voie sèche se divisent en deux catégories. Les uns sont stables et peuvent durer indéfiniment à la température ordinaire : tels sont les chlorures doubles de potassium et de magnésium, calcium, cuivre, etc.

Les autres, au contraire, se transforment lentement après refroidissement, en un mélange de leurs deux composants comme le chlorure double de sodium et de baryum, etc.

Ces chlorures doubles jouent un grand rôle dans les expériences de reproductions minérales que les chimistes ont réalisées par voie ignée, en intervenant dans les réactions, à cause de leur grande fusibilité, de leur formation à certaines températures et de leur facile dissociation pendant et après le refroidissement.

MM. Berthelot et Isloway ont démontré que la stabilité ou la facile décomposition de ces composés dépend de la quantité de chaleur dégagée pendant la réaction, quantité qui peut être positive ou négative.

La Thermochimie vient encore nous donner l'explication de ces phénomènes inverses si intéressants à constater et dont l'application a permis aux chimistes de réaliser ces belles reproductions minéralogiques.

On obtient les chlorures doubles par voie humide en évaporant et laissant refroidir une solution contenant des proportions convenables de deux chlorures dont on veut obtenir le sel double.

Ces cristaux, solubles le plus souvent dans l'eau, ne se reproduisent généralement pas lorsqu'on les a redissous pour les purifier par recristallisation; car ils ne sont stables en solution qu'en présence d'un excès de l'un et quelquefois des deux composants. Ces sels sont généralement bien cristallisés et contiennent presque toujours de l'eau de cristallisation.

Je me suis servi, pour préparer les chlorures doubles que j'ai étudiés, de la voie humide.

Je donnerai à propos de chaque composé les précautions spéciales à

---

[1] Berthelot et Isloway, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 201.

prendre pour éviter sa décomposition, car tous les sels doubles que j'ai obtenus sont déliquescents et éminemment décomposables par l'humidité.

I. — MANGANÈSE.

Chlorure double de manganèse et de lithium 2Mn Cl, Li Cl, 6HO. — On obtient le composé en mélangeant un équivalent de chlorure de manganèse en solution concentrée avec un équivalent de chlorure de lithium en solution sirupeuse.

Si l'on abandonne le mélange des deux solutions à lui-même, il ne tarde pas à se déposer du chlorure de manganèse cristallisé. La liqueur se décolore et le chlorure de lithium reste en solution. Si, au contraire, on concentre la liqueur au bain-marie, la couleur rose de la solution devient jaune paille. On met alors la capsule dans le vide sur l'acide sulfurique. Il se dépose pendant le refroidissement de longues aiguilles transparentes rosées sans que la solution qui était jaune change de couleur.

Ces cristaux constitués par le chlorure double de manganèse et de lithium sont très déliquescents. Abandonnés à l'air libre sur une feuille de papier, ils se décomposent; le chlorure de lithium entre en solution et le chlorure de manganèse restant à l'état solide forme une masse opaque spongieuse qui conserve la forme du cristal primitif.

Si on laisse les cristaux dans une atmosphère desséchante, on les voit au bout de quelque temps devenir opaques, ils se sont effleuris en perdant les 6 équivalents d'eau de cristallisation; mais, si l'on a fait intervenir le vide, ils perdent du chlore en même temps et prennent une teinte brune à cause de la formation d'oxyde de manganèse.

Lorsqu'on veut redissoudre le sel ainsi décomposé, il reste une poudre brune insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides et constituée par de l'oxyde salin de manganèse.

Chauffé à 120°, ce sel perd son eau de cristallisation. Les cristaux deviennent opaques, pâlissent, prennent une couleur chair clair.

En même temps que l'eau s'en va, on observe un dégagement d'acide chlorhydrique et, si l'on poursuit l'action de la chaleur, on ne tarde pas à voir le sel brunir par suite de la formation de l'oxyde.

Cette facile décomposition du chlorure double et ce départ de l'acide chlorhydrique sont dus à un véritable phénomène de dissociation.

M. Troost [1] a démontré dans son travail sur le lithium et ses composés que, lorsqu'on chauffe une solution de chlorure de lithium concentrée, le chlorure se décompose sous l'action de l'eau et sous l'influence de la chaleur pour donner de la lithine et de l'acide chlorhydrique qui se dégage.

Aussi, pour obtenir du chlorure de lithium sec par calcination, conseille-t-il d'ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution pour empêcher la décomposition.

Il se passe ici un phénomène analogue, le chlorure de lithium est décomposé par l'action de la chaleur en présence des 6 équivalents d'eau en lithine et acide chlorhydrique.

Cette lithine agit à son tour sur le chlorure de manganèse pour le transformer en oxyde et se recombiner avec le chlore.

Cette réaction est du reste conforme aux principes de la Thermochimie, elle dégage $16^{Cal},4$, ce que montre l'équation suivante :

$$\underset{56^{Cal}}{MnCl} + \underset{70^{Cal}}{LiO} = \underset{47^{Cal},4}{MnO} + \underset{95^{Cal}}{LiCl} + 16^{Cal},4.$$

Ayant constaté que la décomposition du chlorure de lithium n'était due qu'à une dissociation et que l'action inverse avait lieu à froid, j'ai pensé qu'au milieu d'une atmosphère saturée de gaz acide chlorhydrique sec, l'eau de cristallisation seule s'en irait sous l'influence de la chaleur et du courant d'air sec saturé de gaz acide chlorhydrique.

L'expérience a vérifié ces vues théoriques et c'est grâce à ce procédé que j'ai pu doser l'eau de cristallisation de ce sel et de tous les chlorures doubles de lithium, qui tous éprouvent la même décomposition sous l'influence de la chaleur.

Je décrirai plus loin la disposition de l'appareil dont je me suis servi pour dessécher les cristaux en évitant leur dissociation.

Lorsqu'on veut dissoudre ces cristaux de chlorure double dans l'eau, ils se décomposent et l'on obtient une solution rosée dans laquelle le chlorure de manganèse se trouve en liberté. En présence d'un excès de chlorure de lithium, cette solution redevient jaune et laisse, par évaporation, déposer le sel double, qui s'est reconstitué, en aiguilles semblables à celles qu'on a dissoutes.

---

[1] Troost, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI.

Ce chlorure double n'est stable en solution qu'en présence d'un excès de chlorure de lithium.

Pour recueillir ces cristaux sans les décomposer, il faut, après les avoir rapidement essorés, les exposer jusqu'à dessiccation complète dans une atmosphère déjà bien sèche et restant en contact avec l'acide sulfurique. Puis, lorsqu'ils sont secs, il faut les enfermer rapidement dans des flacons bouchés à l'émeri, privés préalablement de toute trace d'humidité et qui devront être paraffinés.

Ces cristaux répondent à la formule

$$2MnCl, LiCl, 6HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
Mn	24,71	24,65
Li	3,15	3,25
Cl	47,86	47,70
HO	24,28	24,25
	100,00	

Le manganèse a été dosé à l'état d'oxyde salin après calcination. La séparation du manganèse a été effectuée en le transformant en bioxyde par le courant électrique, suivant la méthode de M. le professeur Riche (1).

On a aussi vérifié les résultats obtenus en précipitant le bioxyde de manganèse par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, suivant la méthode de M. Ad. Carnot (2), les résultats obtenus par ces deux procédés sont concordants.

Le lithium a été dosé à l'état de sulfate par évaporation et calcination après séparation du manganèse.

J'ai vérifié les résultats obtenus en précipitant la lithine dans la solution débarrassée du manganèse par le fluorure d'ammonium en présence de l'ammoniaque, suivant le procédé de M. Ad. Carnot (3).

Les résultats trouvés sont les mêmes que ceux qu'on obtient par évaporation et par calcination, aussi m'en suis-je tenu à ce dernier procédé qui est plus rapide et avec lequel il est plus facile d'éviter les pertes.

L'eau de cristallisation était difficile à doser; car, soit dans le vide sur

(1) Riche, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 251.

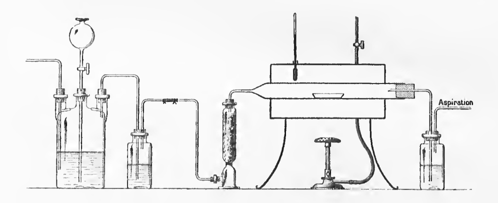
(2) Ad. Carnot, *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II.

(3) *Ibid.*

l'acide sulfurique, soit par la chaleur à l'étuve, ce sel double se décompose en perdant du chlore en même temps que son eau.

Cette décomposition du chlorure et le départ de chlore, comme je l'ai expliqué plus haut, étant dus à une véritable dissociation du chlorure de lithium, il était rationnel de penser que, si l'on mettait ce composé en présence d'une atmosphère contenant déjà du gaz chlorhydrique sous une certaine tension, on parviendrait à éviter cette décomposition, et que si cette atmosphère était sèche elle enlèverait l'eau de cristallisation.

C'est pour réaliser ces conditions que j'ai disposé l'appareil suivant; je puis dire que j'ai pleinement réussi et que j'ai pu, grâce à ce dispositif, dessécher tous les chlorures doubles que j'ai étudiés sans observer des pertes de chlore.



Cet appareil se compose d'un tube de verre de gros diamètre dans lequel on peut facilement introduire des nacelles en porcelaine contenant le sel à analyser.

Ce tube peut être chauffé par un bain d'huile à toutes les températures jusqu'à 120°, et même au delà, et être maintenu facilement à ces températures.

Ce tube est en relation, d'une part, avec un aspirateur, d'autre part, avec un appareil producteur de gaz chlorhydrique sec dans lequel passe un courant d'air ou de gaz inerte qui s'y sature d'acide chlorhydrique gazeux.

Je produis le gaz acide chlorhydrique en faisant tomber une solution d'acide chlorhydrique pur du commerce dans de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique se trouve placé dans un flacon de $1^{lit},5$ à trois tubulures; dans la tubulure centrale s'engage un tube à brome, effilé à son extrémité qui

plonge dans l'acide sulfurique et dans la boule duquel se trouve la solution d'acide chlorhydrique.

Les deux autres tubulures servent à l'arrivée et au départ de l'air ou du gaz inerte, qui, en barbotant dans l'acide sulfurique comme dans un flacon laveur, le sature d'acide chlorhydrique.

L'air aspiré est privé d'humidité avant et après son mélange avec l'acide chlorhydrique gazeux en passant sur la pierre ponce sulfurique. Il se rend ensuite dans le tube où se trouvent les cristaux à dessécher.

L'analyse du sel, avant et après sa dessiccation, a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Chlore............	47,65	47,45	47,70	47,56	47,86

Les dosages I et III ont été effectués sur le sel avant sa dessiccation, les analyses II et IV ont été faites après.

Le chlore a été dosé par pesée après séparation à l'état de chlorure d'argent.

Chlorure double de manganèse et d'ammonium. — On a décrit deux combinaisons de chlorure de manganèse avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

La première répondant à la formule $MnCl, AzH^4Cl, HO$ a été obtenue par Rammelsberg (1) en faisant cristalliser par évaporation un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure de manganèse.

Le manganèse a été dosé à l'état d'oxyde salin, l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate.

	Trouvé.	Calculé.
Mn....................	21,03	21,97
AzH^4..................	14,08	14,34
Cl....................	»	56,52
HO....................	»	7,17

Hautz (2) signale un autre sel double répondant à la formule

$$AzH^4Cl, 2MnCl, 4HO$$

(1) Rammelsberg, *Pog. Ann.*, t. XCIV, p. 507.
(2) Hautz, *Ann. der Chem. und. Pharm.*, Bd. 66, p. 285.

dans lequel la quantité de manganèse est double de celle du précédent et qui se rapproche du chlorure double de lithium que j'ai obtenu. Il le prépare en mélangeant 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque avec 2 équivalents de chlorure de manganèse en solution concentrée.

Il a obtenu des cristaux rose pâle. A 100°, ce composé perd 3 équivalents d'eau, le quatrième équivalent reste combiné avec le chlorure jusqu'à 120°.

Les dosages effectués par Hautz ont donné pour le sel quadrihydraté :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4	8,32	8,20
Mn	25,90	»
Cl.....................	49,12	»
4HO..................	16,66	17,4

Les analyses du sel monohydraté ont donné :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4..................	9,84	»
Mn....................	29,54	28,69
Cl	55,76	55,52
HO....................	4,86	4,09

II. — FER.

Protosels.

Chlorure double de fer et de lithium 2FeCl, LiCl, 6HO s'obtient lorsqu'on évapore et qu'on fait cristalliser, à l'abri de l'oxygène de l'air, une solution contenant équivalents égaux de protochlorure de fer et de chlorure de lithium. Pour obtenir ce corps pur, je me suis servi du dispositif suivant :

Je prends un ballon muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Un tube s'engage dans chacun d'eux; ces tubes doivent pouvoir plonger au fond du ballon ou être retirés jusqu'à l'entrée du col, suivant le besoin, sans que pour cela le bouchage cesse d'être hermétique.

Je mets l'un de ces tubes en communication avec un appareil producteur d'acide carbonique privé d'air, tandis que l'autre plonge dans un flacon laveur qui est destiné à éviter les rentrées d'air, lorsque le courant d'acide carbonique vient à s'interrompre.

J'attaque directement, dans le ballon, le fer par l'acide chlorhydrique en mettant 1 équivalent de fer pour 2 équivalents d'acide chlorhydrique et en ayant soin de ne mettre que la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution, concentrée à chaud, de protochlorure de fer.

Lorsque l'attaque est terminée, je fais passer le courant d'acide carbonique pour en remplir tout l'appareil; puis, débouchant le ballon, j'y projette 1 équivalent de carbonate de lithine pur que j'ai préalablement mis dans un flacon plein d'acide carbonique pour que la poudre en tombant n'entraîne pas d'oxygène, ce qui altérerait le produit.

Je rebouche vivement et j'ai soin, pendant toute cette manipulation, de faire passer un courant rapide d'acide carbonique pour empêcher l'air de rentrer dans le ballon.

Le carbonate de lithine dégage du reste, en se transformant en chlorure, de l'acide carbonique, ce qui empêche encore la rentrée de l'air.

Lorsque cette réaction est terminée il ne faut pas laisser refroidir la solution, car le chlorure de fer se déposerait seul.

Il faut concentrer encore la liqueur d'environ les deux tiers; elle prend alors une teinte légèrement vert jaunâtre et laisse déposer en refroidissant de longues aiguilles transparentes vertes, constituées par le chlorure double.

Il faut, bien entendu, continuer tout le temps de l'évaporation et du refroidissement le courant d'acide carbonique, pour éviter la rentrée de l'air et empêcher l'oxydation de la liqueur.

Une fois les cristaux bien formés, on retourne le ballon toujours bouché le goulot en bas. On laisse égoutter les cristaux qui restent suspendus dans l'intérieur du ballon et l'on fait écouler la solution mère dans un flacon rempli de gaz acide carbonique.

On sèche ces cristaux au moyen d'un courant d'acide carbonique privé de toute trace d'humidité par son passage dans plusieurs flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique et de la ponce sulfurique.

On recueille alors rapidement ces cristaux que l'on renferme dans un flacon plein d'acide carbonique. Ce flacon est placé au fond d'une cuve remplie aussi d'acide carbonique et dans laquelle arrive un courant de ce gaz produit par des appareils continus bien purgés d'air. On profite de la grande densité de cet acide pour éviter aux cristaux du chlorure double tout contact avec l'air pendant le transvasement.

Pour faire une prise d'essai de ce sel, on prend un petit flacon rodé rempli d'acide carbonique et taré dans ces conditions.

On place ce flacon dans la cuve remplie de ce gaz et l'on y fait passer les cristaux que l'on veut analyser.

Une seconde pesée donnera par différence le poids du sel qui constitue la prise d'essai.

Les pesées faites par ce procédé sont entachées d'une cause d'erreur qu'on ne peut éviter, mais qui est négligeable en face de celles qui sont inhérentes aux manipulations auxquelles on doit soumettre ce corps pour déterminer sa formule.

Le poids réel de la prise d'essai est plus fort que celui indiqué par la balance, d'une quantité précisément égale au volume occupé par cette prise d'essai multiplié par le rapport de la densité de l'acide carbonique avec celle de l'air.

Dans la pratique, cette valeur est inférieure à $0^{mgr},1$, car les prises d'essai sont rarement supérieures à 1^{gr} et la densité des corps employés est supérieure à celle de l'eau. Elle est donc parfaitement négligeable et ne fausse pas les dosages effectués pour déterminer la formule.

Ce sel répond à la formule $2FeCl, LiCl, 6HO$. Il est analogue, comme forme cristalline et comme composition, au chlorure double de manganèse et de lithium.

	Calculé.	Trouvé.
Fe....................	25,05	26,10
Cl....................	47,65	46,90
Li....................	3,14	3,20
HO..................	24,16	25,10

Le fer a été dosé à l'état d'oxyde de fer Fe^2O^3, après oxydation par l'acide azotique et précipitation par l'ammoniaque.

Le chlore a été dosé comme pour le chlorure double de manganèse, par pesée à l'état de chlorure d'argent.

La lithine à l'état de sulfate.

L'eau, dans l'appareil que j'ai décrit à propos du dosage de l'eau dans le chlorure de manganèse, en substituant à l'air un courant d'acide carbonique pur et sec.

Chlorure double de fer et d'ammonium $FeCl, AzH^4Cl$, décrit par Berzélius dans son *Traité de Chimie*, a été obtenu pour la première fois par Hisinger et Berzélius ([1]), en mêlant ensemble, équivalent à équivalent, les solutions concentrées chaudes des deux sels qu'ils laissèrent refroidir lentement.

([1]) Hisinger, *Gilb. Ann.*, t. XXVII, p. 273.

Il se dépose des cristaux vert bleuâtre constitués par le sel double contenant de l'eau de cristallisation.

Boettiger a obtenu le même composé par une autre méthode : en faisant bouillir de la limaille de fer avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque et le chlorure double cristallise par refroidissement.

Chlorure double de fer et de potassium $FeCl, KCl$ est décrit aussi par Berzélius; il se forme dans les mêmes conditions que le chlorure double d'ammonium et cristallise de la même façon.

Sels de fer au maximum.

Le perchlorure de fer est aussi capable de donner naissance à des sels doubles en se combinant avec les chlorures alcalins.

Fritzsche [1] le premier a signalé les chlorures doubles ferrico-potassiques et ferrico-ammoniques.

Il les préparait de la façon suivante : il ajoutait une solution de chlorure de potassium ou de chlorure d'ammonium à un excès de perchlorure de fer et évaporait jusqu'à cristallisation; ces sels doubles se déposent en cristaux hémitropiques rouges et répondent aux formules

$$2KCl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$
$$2AzH^4Cl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$

M. Neumann [2] a repris dernièrement l'étude de ces composés dans un travail sur les chlorures doubles formés par les sesquichlorures. Pour les préparer, il sature à chaud une solution de chlorure ferrique dans de l'acide chlorhydrique fumant, ajoute le chlorure à combiner, filtre rapidement sur du coton de verre et laisse refroidir.

Le chlorure double cristallise facilement.

Il décrit deux combinaisons de chlorure de fer avec les chlorures alcalins :

Le chlorure double de potassium

$$2KCl, Fe^2Cl^3, 2HO,$$

qui est de couleur rouge brun;

---

(1) Fritzsche, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 483.
(2) Neumann, *Liebig. Ann. Chem.*, t. CCXLIV, p. 329-348.

Le chlorure double d'ammonium

$$2AzH^4Cl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$

J'ai obtenu, en suivant cette méthode et en substituant le chlorure de lithium au chlorure de potassium, des cristaux rouge grenat foncé très déliquescents, qu'il m'a été impossible de recueillir et d'analyser; ces cristaux étaient accolés les uns aux autres comme les feuillets d'un livre, très nets et transparents.

Toutes tentatives pour les séparer de leur eau mère et pour les sécher restèrent infructueuses; ils tombaient immédiatement en déliquescence et laissaient un résidu pulvérulent constitué par l'oxyde de fer.

En faisant cristalliser du chlorure de lithium mélangé avec une solution de perchlorure de fer, on obtient, si le chlorure de lithium est suffisamment concentré, des cristaux de ce sel colorés en jaune clair, constitués exclusivement par du chlorure de lithium LiCl et isomorphe avec les cristaux de chlorure de lithium non coloré; ces cristaux doivent leur coloration à des traces de fer qu'ils ont entraînées mécaniquement en cristallisant.

Genth (1) a déjà signalé un phénomène semblable à propos du chlorhydrate d'ammoniaque qu'il avait fait cristalliser dans les mêmes conditions.

Cette coloration n'est pas propre au chlorure de lithium ni au chlorhydrate d'ammoniaque; tous les chlorures alcalins se colorent de la même façon si leur cristallisation a lieu dans des conditions analogues.

Le perchlorure de fer n'est pas le seul susceptible de colorer les cristaux. J'ai observé le même phénomène en faisant cristalliser du chlorure de lithium en présence du chlorure de nickel. Les cristaux de chlorure de lithium contenant des traces de chlorure de nickel prennent alors la couleur jaune paille du nickel anhydre.

III. — NICKEL.

Chlorure double de nickel et de lithium $2NiCl, LiCl, 6HO$. — Lorsqu'on mélange, équivalent à équivalent, deux solutions chaudes concentrées de chlorure de nickel et de chlorure de lithium, et qu'on laisse refroidir ce

(1) GENTH, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXI, p. 164.

mélange dans le vide sur l'acide sulfurique, on obtient une croûte de petits cristaux présentant une coloration jaune d'or légèrement verdâtre. Ces petits cristaux sont déliquescents et ne tardent pas, si on les laisse à l'air libre, à se liquéfier et à devenir verts.

Par un mécanisme déjà décrit à propos du chlorure double de manganèse, le chlorure de lithium imprègne le papier et le chlorure de nickel s'empare de l'eau pour donner un chlorure de nickel hydraté de couleur verte.

Ce chlorure double a la même couleur que le chlorure de nickel anhydre : il contient cependant de l'eau de cristallisation, même en proportion assez considérable. Nous avons déjà observé ce même phénomène à propos du chlorure de manganèse, et il sera encore beaucoup plus net dans les composés formés avec les chlorures de cobalt, de cuivre, que nous allons maintenant étudier.

Je reviendrai, du reste, sur ce sujet à la fin de ce travail.

Lorsqu'on a desséché rapidement ce sel à la température ordinaire, on peut le conserver dans un flacon bien bouché.

Ce sel est soluble dans l'alcool, il donne une solution verte d'où se dépose une poudre jaune d'or formée de petits cristaux microscopiques, analogues à ceux obtenus dans l'eau ; leur composition est la même.

Le dosage du chlore dans les cristaux provenant de la solution aqueuse et dans ceux déposés de la solution alcoolique donne des résultats identiques.

	Sel cristallisé dans l'eau.		Sel cristallisé dans l'alcool.	
	I.	II.	III.	IV.
Cl pour 100.........	47,02	47,10	46,90	47,01

Lorsqu'on chauffe ces cristaux dans un tube à essai, ils perdent leur eau de cristallisation, qui va se condenser dans la portion refroidie du tube. Il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique.

Le sel change de couleur et devient brun clair. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il reste au fond de la solution une poudre brune insoluble.

Il se passe là une réaction identique à celle qu'on a observée pour le sel de manganèse; cette réaction peut être prévue par la Thermochimie

$$\underset{27^{Cal},3}{NiCl} + \underset{70^{Cal}}{LiO} = \underset{37^{Cal}}{NiO} + \underset{95^{Cal}}{LiCl} + 18^{Cal},4.$$

Ce composé répond à la formule

$$2NiCl, LiCl, 6HO.$$

Les résultats trouvés à l'analyse sont les suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cl	46,98	47,02
Ni.....................	26,12	26,05
Li	3,08	3,15
HO	23,82	24,00

Le nickel a été dosé au moyen de l'électrolyse, suivant la méthode indiquée par M. le professeur Riche; après avoir transformé le chlorure en sulfate, on a soumis la solution à l'action de deux éléments Bunsen, après l'avoir légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, en la chauffant à 70°.

On a obtenu

I.	II.	Calculé.
26,05	25,94	26,12

Par séparation du nickel à l'état de sulfure précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis dosage à l'état métallique après réduction du sulfure au rouge par l'hydrogène, suivant la méthode de Rose, on a obtenu les résultats suivants :

III.	IV.
25,91	26,17

Pour rassembler le précipité et éviter qu'il ne passe à travers le filtre, je l'ai traité par l'acide acétique.

Cette méthode est très recommandable et m'a donné d'excellents résultats. Voici comment on doit opérer :

Commencer par précipiter le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque; puis, lorsque la précipitation est complète, et même s'il y a un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, ajouter, goutte à goutte, de l'acide acétique; la liqueur se décolore et tout le précipité s'agglomère. Il ne reste plus qu'à séparer le sulfure de nickel.

La présence d'un excès d'acide acétique est sans inconvénient. J'ai observé que le sulfure, soumis en présence d'un grand excès d'acide acétique à la chaleur du bain-marie pendant une heure, n'était pas attaqué et que la solution, parfaitement incolore, ne contenait pas de nickel.

Chlorure double de nickel et d'ammoniaque $AzH^4Cl, 2NiCl, 12HO$. — Ce sel a été obtenu par Hautz (1) en saturant 2 parties d'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de nickel et 1 partie du même acide de même concentration avec une solution d'ammoniaque.

On évapore ensuite le mélange et on laisse cristalliser; il se dépose de grands cristaux verts formés par le sel double et répondant à la formule

$$AzH^4Cl, 2NiCl, 12HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
Ni	20,31	20,05
Cl	36,44	36,44
HO	37,08	37,86
AzH^4..................	6,17	»

Tupputi (2) a décrit des cristaux jaunes étoilés; mais Hautz, qui a repris cette étude, prétend que ce n'est pas un composé défini, mais des cristaux colorés par le sel de nickel.

Adams et Merrick (3) ont obtenu des cristaux répondant à la formule

$$NiCl, 2AzH^4Cl + 7HO,$$

en traitant une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium par son équivalent de chlorure de baryum.

IV. — COBALT.

Chlorure double de cobalt et de lithium $2CoCl, LiCl, 6HO$. — Lorsqu'on mélange une solution de chlorure de cobalt avec une solution concentrée de chlorure de lithium, la solution, qui était rose, change de couleur et devient bleu indigo.

Si on la concentre suffisamment, il se dépose par refroidissement de magnifiques cristaux bleu saphir transparents, qui appartiennent au système clinorhombique.

---

(1) Hautz, *Ann. des Chem. u. Pharm.*, Bd. 66, p. 280.
(2) Tupputi, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXVIII, p. 169; 1810.
(3) Adams et Merrick, *American Chemist.*, 2e série, t. II, p. 46.

Ces cristaux sont excessivement déliquescents et se décomposent lorsqu'on les laisse exposés à l'air.

Si, au contraire, on les place dans une atmosphère desséchante, ils perdent leur eau de cristallisation et donnent une masse feuilletée bleu pâle constituée par le sel anhydre.

Ce sel desséché est très avide d'eau; si on le laisse à l'air libre, il tombe en déliquescence et donne une solution qui, bleue au début, devient rose à mesure que la quantité d'eau augmente.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux convenablement séchés, ils fondent à 70° dans leur eau de cristallisation; puis, vers 120°, l'eau s'évapore. On obtient alors le sel anhydre.

On observe, en même temps que l'évaporation de l'eau, un dégagement d'acide chlorhydrique. Le sel se décompose et forme une masse rose pâle. Lorsqu'on cherche à dissoudre cette masse dans une petite quantité d'eau, on obtient une solution bleue, et il reste au fond du tube un dépôt brun insoluble. Cette décomposition est encore due à un phénomène analogue à celui que nous avons observé pour le chlorure double de manganèse et celui de nickel. La Thermochimie nous indique encore que la formation d'oxyde est possible.

En effet,

$$\underset{38^{Cal},2}{CoCl} + \underset{70^{Cal}}{LiO} = \underset{32^{Cal}}{LiCl} + \underset{95^{Cal}}{CoO} + 19^{Cal},2.$$

Lorsqu'on dissout le chlorure double de cobalt et de lithium dans une petite quantité d'eau, on obtient une solution bleue. Cette couleur bleue se met à virer au rose, sitôt qu'on ajoute un excès d'eau. Si l'on ajoute à la liqueur devenue rose une solution de chlorure de lithium, elle redevient bleue et conserve cette couleur caractéristique, quelle que soit la quantité de solution de chlorure de lithium qu'on y ajoute.

Nous avons affaire ici à un sel double dissociable par l'eau qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'un de ses composants, le chlorure de lithium.

Tant que l'eau contient une certaine proportion de chlorure de lithium libre, le sel double ne se décompose pas. Si l'on diminue la proportion du chlorure de lithium dans la liqueur en ajoutant de l'eau, par exemple, une certaine quantité du sel double se décomposera. Cette décomposition aura lieu tant que la teneur de la liqueur en chlorure de lithium n'aura pas atteint une concentration suffisante pour faire équilibre à la tension

de dissociation. Il se passe pour la solution de ce chlorure double un phénomène analogue à celui qui a lieu pour les solutions d'azotate de bismuth. Ce dernier sel, n'étant stable qu'en présence d'une certaine quantité d'acide nitrique libre, se transforme en sous-nitrate de bismuth en mettant en liberté de l'acide nitrique, tant que l'eau dans laquelle il se trouve en solution ne contient pas la quantité voulue de cet acide pour faire équilibre à sa tension de dissociation.

Ici le chlorure double se dissocie en chlorure de cobalt et chlorure de lithium tant que la liqueur ne contient pas une quantité de chlorure de lithium libre suffisante pour empêcher la dissociation du sel double.

On observe ce phénomène avec tous les chlorures doubles que j'ai obtenus avec le chlorure de lithium; mais ici cette dissociation est plus apparente, à cause du changement de couleur de la solution, qui passe du bleu au rose, suivant que les éléments du sel double se trouvent combinés ou dissociés. Nous verrons, à propos du cuivre, que le même phénomène se produit dans les mêmes conditions et avec changement de couleur des solutions qui passent du rouge au vert.

J'ai cherché à déterminer les conditions de stabilité de ces chlorures ainsi que la quantité de chlorure de lithium libre qui doit se trouver dans la liqueur pour empêcher la dissociation de ces chlorures doubles. Mais ces expériences longues et minutieuses ne sont pas encore assez avancées pour que je puisse en donner ici le résultat. Elles feront l'objet d'un prochain travail.

L'alcool absolu dissout ce chlorure double sans le décomposer, et par évaporation laisse déposer de gros cristaux ayant la même forme cristalline et la même composition que ceux déposés de la solution aqueuse.

On peut ainsi obtenir le sel pur par plusieurs cristallisations successives.

L'eau de cristallisation n'est pas retenue par l'alcool, il ne se substitue pas non plus d'alcool de cristallisation à cette eau. Cette grande stabilité du sel double en solution dans l'alcool et surtout ce fait, de la conservation de l'eau dans les cristaux, peut s'expliquer par la grande affinité du chlorure de lithium pour l'eau, et la chaleur considérable dégagée par la solution du chlorure de lithium anhydre dans l'eau. Ceci montre que cette dissolution n'est pas une simple solution, mais une véritable combinaison analogue à celle de la baryte ou de la potasse dans les mêmes conditions.

Ce chlorure double répond à la formule

$$2CoCl, LiCl, 6HO.$$

Les résultats des analyses ont donné :

	Calculé.	Trouvé.
Cl	26,12	26,06
Co....................	46,98	47,10
Li	3,08	3,10
HO	23,82	24,05

Les dosages du cobalt ont été faits par trois méthodes différentes qui m'ont, toutes les trois, donné des chiffres concordants.

1° Séparation du cobalt à l'état de sulfure, puis dosage à l'état de sulfate après oxydation du soufre par l'acide azotique, et calcination en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Cette méthode de dosage est préférable à la réduction du sulfure de cobalt par l'hydrogène au rouge dans un creuset de porcelaine, et à son dosage à l'état métallique, suivant la méthode de H. Rose; cependant cette opération est délicate et demande à être menée lentement et surveillée attentivement pour éviter les pertes pendant l'oxydation du sulfure par l'acide nitrique. Les résultats obtenus étaient satisfaisants.

I.	II.	III.	Calculé.
26,04	25,95	26,06	26,12

Nota. — La séparation du précipité du sulfure de cobalt s'effectue facilement si l'on a soin de chauffer les liqueurs au bain-marie vers 100°. Le sulfure de cobalt s'agglomère et reste sur le filtre sans qu'il en passe au travers.

2° La deuxième série de dosages que j'ai effectuée a été faite par la méthode de M. Carnot (¹), méthode qui consiste à précipiter le cobalt à l'état de bioxyde insoluble en liqueur ammoniacale par oxydation avec l'eau oxygénée; puis transformation du bioxyde recueilli en sulfate, et dosage du sel à cet état.

Les résultats obtenus sont les suivants :

I.	II.	III.	IV.	Calculé.
25,85	26,25	26,01	25,90	26,12

3° La troisième méthode employée est la méthode électrolytique. Deux manières d'opérer s'offrent à nous :

(¹) Carnot, *Bulletin de la Société chimique*, 3ᵉ série, t. II.

Transformer le chlorure en sulfate, l'additionner d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque, puis soumettre cette solution à un courant dégageant environ 5^{cc} de gaz tonnant par minute (méthode de Frésénius et Bergmann).

Dans cette méthode, lorsque la liqueur devient moins alcaline, il se forme, en même temps qu'un dépôt de cobalt au pôle négatif, un dépôt d'oxyde de cobalt au pôle positif; on est obligé d'inverser le courant et d'ajouter de l'ammoniaque à la liqueur, pour détruire le dépôt d'oxyde.

C'est un accident qui arrive très fréquemment, c'est une cause d'erreur ou tout au moins de retard pour le dosage.

Classen recommande d'employer la solution oxalique en présence d'oxalate d'ammoniaque, et d'opérer le dépôt avec un courant dégageant de 8^{cc} à 10^{cc} de gaz tonnant. Cette méthode, que j'ai employée, me semble préférable à la précédente; le dépôt est régulier et adhérent, et l'on n'observe pas de formation d'oxyde.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Les deux premières analyses ont été faites en solution sulfurique, les autres en solution oxalique. Dans les deux cas, la liqueur était alcalinisée par un excès d'ammoniaque :

I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
25,65	25,85	25,90	25,55	26,01	26,12

Le lithium et le chlore ont été dosés par les méthodes déjà décrites.

Chlorure double de cobalt et d'ammonium $2CoCl, AzH^4Cl, 12HO$. — Hautz [1] a préparé ce sel par le mélange des solutions obtenues en saturant deux parties d'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de cobalt hydraté et une partie du même acide chlorhydrique par de l'ammoniaque en solution.

Ce chlorure double se présente sous l'aspect de beaux cristaux rouges rubis très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Les analyses de Hautz lui assignent la formule

$$2CoCl, AzH^4Cl, 12HO.$$

---

[1] Hautz, *Ann. Chem. und Pharm.*, Bd. 66.

Les chiffres obtenus sont :

	Calculé.	Trouvé.
$2Co$	20,26	20,31
AzH^4	6,18	6,50
Cl	36,46	36,16
HO	37,10	38,50

Merrick [1] n'a pu obtenir ce sel double en mélangeant en proportions convenables des solutions de chlorure de cobalt et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces deux sels cristallisaient séparément lorsqu'on évaporait la solution.

V. — CUIVRE.

Sels cuivreux.

Comme l'a montré Mitscherlisch [2], le sous-chlorure de cuivre se dissout facilement dans une solution de chlorure alcalin, potassium et sodium, et par évaporation on obtient des cristaux de sel double.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de potassium $Cu^2Cl, 2KCl$. — Il a été obtenu par Mitscherlisch. Ce sel cristallise en octaèdres réguliers isomorphes avec le chlorure de potassium.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de sodium $Cu^2Cl, 2NaCl$. — Mitscherlisch lui attribue la même formule qu'au précédent, mais n'a pu l'obtenir en cristaux définis. Ce sel est très déliquescent et se décompose avec une grande facilité.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de lithium. — J'ai dissous très facilement du chlorure cuivreux dans une solution concentrée chaude de chlorure de lithium, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air et en prenant toutes les précautions que j'ai décrites à propos du chlorure double de fer. J'ai entrevu des cristaux incolores, transparents, octaédriques; mais il m'a

(1) Merrick, *Jahresbericht*, 1876, p. 251.
(2) Mitscherlisch, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII.

été impossible de les obtenir : sitôt qu'ils touchaient le papier, ils devenaient opaques, blancs, par suite de leur dissociation et de la formation du sous-chlorure de cuivre.

Si on les laissait dans le ballon, à égoutter, ils ne tardaient pas à se décomposer sitôt qu'ils ne baignaient plus dans leur eau mère, et si l'on n'avait pas la précaution d'opérer à l'abri de la lumière, le sous-chlorure formé se décomposait pour donner naissance aux sous-sels violets qui se forment dans ces conditions.

Sels cuivriques.

Chlorure double de cuivre et de lithium $2CuCl, LiCl, 5HO$. — Lorsqu'on mélange des équivalents égaux de chlorure de cuivre et de chlorure de lithium et que l'on se sert de solutions concentrées de ces deux sels, on s'aperçoit que, si l'on verse la solution de chlorure de lithium dans la solution limpide de chlorure de cuivre, cette dernière se trouble. Elle laisse déposer des aiguilles vertes qui, s'enchevêtrant les unes dans les autres, forment un magma solide qui permet de retourner la capsule et ne laisse tomber que quelques gouttes de liquide. Si l'on essore ces aiguilles et qu'on les sèche, on constate à l'analyse qu'elles sont formées de chlorure de cuivre cristallisé.

Si, au lieu de séparer la liqueur et le magma cristallin, on évapore le mélange dans le vide sur l'acide phosphorique, ou même au bain-marie à 100°, les aiguilles vertes ne tardent pas à se dissoudre, et l'on obtient bientôt une liqueur rouge brun qui laisse déposer des cristaux transparents grenat, constitués par le chlorure double de cuivre et de lithium $2CuCl, LiCl + 5HO$.

Ces cristaux peuvent être essorés et desséchés rapidement, sans se décomposer, dans une atmosphère privée d'humidité; on ne peut les conserver que dans un flacon sec et bien bouché.

Abandonnés à l'air libre, ils se décomposent, deviennent opaques, verdissent et, lorsqu'on les examine de près, on voit qu'ils sont formés d'un feutrage de fines aiguilles vertes constituées par du chlorure de cuivre; le chlorure de lithium, ayant attiré l'humidité de l'air, forme une très petite quantité de liquide sirupeux qui pénètre le papier où les cristaux sont exposés.

Lorsqu'on les chauffe rapidement vers 130°, ils fondent dans leur eau de cristallisation et donnent une solution brun foncé, presque noire.

Si l'on augmente la température, l'eau s'évapore et le sel ne tarde pas à se décomposer en laissant dégager du chlore. M. Troost a, du reste, démontré que le chlorure de lithium se décomposait de même dans ces conditions.

Lorsqu'on laisse refroidir avant la décomposition complète, on obtient une masse opaque de couleur brune.

Si l'on chauffe ce sel lentement dans un courant d'air sec, ou si on l'expose à l'étuve, l'eau de cristallisation est entraînée vers 110°-120°; les cristaux deviennent opaques et de couleur brun clair, formés par de petites lamelles très friables; ils perdent de l'acide chlorhydrique, et, lorsqu'on les reprend par l'eau, il reste au fond du vase un dépôt insoluble verdâtre, constitué par un oxychlorure de cuivre.

Cette formation d'oxychlorure est conforme aux principes de la Thermochimie.

Il y a d'abord dissociation du chlorure de lithium chauffé en présence de l'eau de cristallisation, avec formation de lithine et d'acide chlorhydrique qui se dégage.

La lithine réagit alors sur le chlorure de cuivre pour former de l'oxyde de cuivre et du chlorure de lithium avec un dégagement de chaleur de $19^{Cal},4$, d'après l'égalité suivante :

$$\underset{70^{Cal}}{LiO} + \underset{25^{Cal},8}{CuCl} = \underset{20^{Cal},2}{CuO} + \underset{95^{Cal}}{LiCl} + 19^{Cal},4.$$

Si l'on veut éliminer toute l'eau de cristallisation, sans décomposition du chlorure double ni perte d'acide chlorhydrique, on doit dessécher ce sel dans un courant d'air sec, saturé de gaz chlorhydrique sec à 120°, en se servant du dispositif que j'ai décrit au commencement de ce travail à propos du chlorure double de manganèse. Les cristaux deviennent opaques et de couleur chamois, mais constituent bien le chlorure double anhydre.

Ce corps ne peut se dissoudre dans l'eau sans se décomposer; lorsqu'on ajoute de petites quantités d'eau, on obtient une solution verte qui, en présence de ce réactif, devient bleue. Cette coloration indique bien la dissociation du sel double au contact de l'eau; le chlorure de cuivre et le chlorure de lithium sont séparés dans la liqueur.

Si l'on prend comme dissolvant une solution de chlorure de lithium concentrée, le chlorure double s'y dissout sans décomposition et donne une solution rouge brun, d'où l'on peut le faire recristalliser.

Ceci explique pourquoi, lorsqu'on mélange les équivalents proportionnels des deux chlorures, on ne peut pas obtenir ce sel double; au contraire, en solution très concentrée et en présence d'un excès de chlorure de lithium, ce chlorure double cristallise facilement.

L'alcool le dissout comme l'eau en le dissociant; la solution alcoolique étendue est verte et devient rouge lorsqu'on la concentre ou lorsqu'on y ajoute un excès de chlorure de lithium.

Ce sel répond à la formule

$$2CuCl, LiCl, 5HO.$$

Les analyses m'ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cu....................	28,58	28,51
Cl....................	47,99	48,02
Li....................	3,15	3,05
HO..................	20,28	20,38

Le cuivre a été dosé par électrolyse, suivant la méthode décrite par M. le professeur Riche.

On doit d'abord transformer le chlorure en sulfate, puis on le soumet à l'action du courant fourni par un élément Bunsen.

Les séries d'analyses, faites avant et après dessiccation, m'ont donné :

I.	II.	III.	IV.
28,51	28,55	28,88	28,30

Le chlorure a été dosé à l'état de chlorure d'argent par pesée, avant et après l'avoir desséché.

I.	II.	Calculé.
48,02	47,89	47,99

La lithine a été dosée par simple évaporation à l'état de sulfate; ce même dosage a été fait aussi, en séparant le lithium à l'état de fluorure, par la méthode de M. Ad. Carnot.

Les deux premiers résultats ont été obtenus par la méthode de simple évaporation, et les deux derniers par celle de la séparation à l'état de fluorure de lithium en présence d'ammoniaque.

I.	II.	III.	IV.	Calculé.
3,15	3,05	2,67	2,82	3,15

L'eau a été dosée par différence après dessiccation dans l'appareil décrit au début de ce travail à propos du chlorure double de manganèse et de lithium.

I.	II.	Calculé.
20,38	19,90	20,28

Le chlorure double de cuivre et de potassium $KCl, CuCl, 2HO$, décrit par Mitscherlisch et Jacquelain a été étudié par Rammelsberg [1]; ce sel cristallise en octaèdres quadratiques bleus dans une solution concentrée contenant équivalents égaux des deux chlorures.

M. Meyerhoffer [2], dans un travail sur les transformations réversibles du chlorure double de cuivre et de potassium, décrit des cristaux brun rouge formés par un chlorure double de cuivre et de potassium répondant à la formule $2CuCl, KCl$; ce chlorure double est anhydre, il se dépose de sa solution concentrée à chaud et n'est stable que vers 90°. Si on le laisse refroidir à l'air humide ou qu'on cherche à le dissoudre, il devient bleu et se décompose; la liqueur contient un mélange équimoléculaire du chlorure double $CuCl, KCl, 2HO$ et de chlorure de cuivre $CuCl, 2HO$; ce qui donne comme formule brute $2CuCl, KCl, 4HO$.

Au premier abord on pourrait supposer avoir affaire à un hydrate du composé brun décrit ci-dessus; mais un examen attentif démontre qu'il n'en est rien, et, que ce composé s'est dissocié en deux sels, qui cristallisent séparément: le chlorure double $CuCl, KCl, 2HO$, qui est stable à la température ordinaire, et le chlorure de cuivre vert $CuCl, 2HO$.

M. Meyerhoffer a bien voulu venir au laboratoire me répéter quelques-unes de ses expériences principales sur la formation de ce chlorure double anhydre brun. Ce sel est très instable, cristallise bien, quoique difficile à obtenir en gros cristaux et surtout difficile à conserver.

Ces cristaux sont constitués par de petites aiguilles brunes presque microscopiques. La masse cristalline est souillée par la présence de petits cristaux de chlorure de potassium.

J'ai pu pourtant m'assurer, avec M. Meyerhoffer, qu'il ne contenait pas d'eau de cristallisation. On peut chauffer ce sel au rouge sans le décomposer.

Les conditions de formation, de stabilité et de décomposition ont été

---

(1) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

(2) Meyerhoffer, *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 3e série, t. IV.

très bien étudiées par M. Meyerhoffer, et je ne puis que renvoyer à son Ouvrage pour l'étude des courbes de solubilité et des coefficients de partage entre les composants et le composé dans une solution chauffée à différentes températures.

Cet auteur signale en même temps que ce chlorure double de cuivre et de potassium deux autres composés auxquels il attribue la même formule, le chlorure double de cuivre et d'ammonium, le chlorure double de cuivre et de lithium.

Ces deux composés sont aussi rouges et ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Ils se forment et ne sont stables, comme le chlorure double de potassium et de cuivre, qu'à chaud et en présence d'acide acétique.

Je tiens à faire remarquer que le sel double de cuivre et de lithium que j'ai préparé, dont j'ai donné plus haut le mode de préparation et les analyses complètes, n'a rien de commun avec celui signalé par M. Meyerhoffer.

J'ajouterai que mon chlorure double existe à chaud, même en solution concentrée. Si l'on fait cristalliser cette solution à 70° en présence d'acide acétique, on obtient un chlorure double hydraté, identique à celui que j'ai décrit.

Je n'ai pu obtenir le sel double de lithium et de cuivre décrit par M. Meyerhoffer en opérant suivant la méthode de cet auteur; tandis qu'au contraire j'ai reproduit facilement et dans les mêmes conditions ses expériences sur le chlorure double de cuivre et de potassium.

Chlorure double de cuivre et d'ammoniaque $CuCl, AzH^4Cl, 2HO$. — Ce sel se forme dans les mêmes conditions que le chlorure double de cuivre et de potassium. Il cristallise comme lui en octaèdres quadratiques bleus. Ce sel a été étudié successivement par Graham, Mitscherlisch, Cap et Henry (¹). Son étude a été reprise par Rammelsberg (²) qui en donne l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4	»	12,99
Cu	23,27	22,84
Cl	51,10	51,18
HO	»	12,99

(¹) Cap et Henry, *Journal de Pharmacie*, 2ᵉ série, t. XXIII.
(²) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

Hautz (¹) décrit un autre chlorure double de cuivre et d'ammoniaque répondant à la formule $AzH^4Cl, 2CuCl, 4HO$.

Ce composé se dépose en beaux cristaux bleu vert, d'une solution contenant 1 équivalent d'acide chlorhydrique saturé d'ammoniaque et 2 équivalents du même acide saturé par deux équivalents de carbonate de cuivre.

Les analyses faites par Hautz ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4.................	8,05	8,08
Cu....................	28,30	27,79
Cl....................	47,49	47,39
HO..................	16,16	19,46

VI. — CADMIUM.

Chlorure double de cadmium et de lithium $2CdCl, LiCl, 7HO$. — Lorsque l'on concentre une solution contenant un mélange à équivalents égaux de chlorure de cadmium et de chlorure de lithium, on obtient de magnifiques aiguilles soyeuses et blanches.

Ces aiguilles sont constituées par le chlorure double de lithium et de cadmium.

Ces cristaux sont très déliquescents. Chauffés à 120°, ils perdent leur eau de cristallisation qui se condense dans la portion refroidie du tube; il reste au fond de ce tube une masse blanche très avide d'eau.

Ce sel est soluble dans l'alcool et se dépose identique à lui-même lorsqu'on distille l'alcool dans lequel il a été dissous.

Il présente les mêmes phénomènes de dissociation que les autres chlorures doubles; mais, comme les solutions sont incolores, ce phénomène est moins frappant que pour les chlorures doubles de cuivre et de cobalt.

Lorsqu'on analyse ces aiguilles de chlorure double, on trouve les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
Cd.................	38,81	37,10	39,05
Cl.................	36,92	37,05	36,4
Li..................	2,43	2,62	
HO................	21,84	22,00	

(¹) Hautz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. LXVI.

Le cadmium a été dosé par électrolyse, après avoir été transformé en acétate au moyen d'acétate de soude additionné de quelques gouttes d'acide acétique libre, suivant la méthode de M. Eliasberg, préconisée par Blas.

Cette méthode m'a donné toujours des résultats un peu faibles. J'avais cependant pris la précaution de transformer le chlorure en sulfate pour éviter la présence du chlore, qui empêche la précipitation du métal.

Voici les résultats des analyses :

I.	II.	III.	Calculé.
37,10	37,64	36,90	38,81

J'ai suivi encore une autre méthode :

Séparation du cadmium à l'état de sulfure, dissolution du sulfure par l'acide chlorhydrique et précipitation à l'état de carbonate. Dosage après calcination à l'état d'oxyde.

Les nombres trouvés ont été un peu forts :

I.	II.	III.	Calculé.
38,90	39,05	40,01	38,81

Le lithium et le chlore ont été dosés par la méthode que j'ai employée pour les autres sels doubles que j'ai préparés.

Chlorures doubles de cadmium et de potassium KCl, 2CdCl, HO. — Ce sel a été obtenu par von Hauer ([1]) en mélangeant les solutions chaudes de chlorure de cadmium et de chlorure de potassium.

Il se dépose par refroidissement de longues aiguilles soyeuses qui se groupent en faisceaux.

Si l'on abandonne ces aiguilles dans l'eau mère, elles perdent leur eau de cristallisation et se transforment en rhomboèdres.

En évaporant les eaux mères, von Hauer a obtenu un second composé ayant pour formule 2KCl, CdCl.

Chlorure double de cadmium et d'ammonium AzH^4Cl, 2CdCl, HO. — A été signalé par Crofts ([2]); von Hauer en a repris l'étude et a identifié sa formule avec celle du chlorure double de cadmium et de potassium. Il est, du reste, isomorphe avec ce dernier.

([1]) Von Hauer, *Wien Acad. Berichte*, t. XVII.
([2]) Crofts, *Philos. Mag.*, t. XXI.

Von Hauer a obtenu, en évaporant l'eau mère, un composé ammoniacal ayant la même formule que celui qu'il obtenait en évaporant dans les mêmes conditions l'eau mère du chlorure double potassique. Ce composé répond à la formule

$$2AzH^4Cl, CdCl.$$

VII. — ÉTAIN.

Chlorure double d'étain et de lithium $SnCl^2$, LiCl, 8HO. — Lorsqu'on ajoute, à une solution concentrée de chlorure de lithium, du protochlorure d'étain, ce sel s'y dissout très facilement sans se décomposer. On obtient une liqueur qui, lorsqu'on la concentre, se prend en masse sans cristalliser.

Si l'on abandonne cette solution à l'air, elle ne tarde pas à se troubler et l'on observe sur les parois un dépôt blanc formé de bioxyde d'étain. Si, à ce moment, on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, on s'aperçoit que le précipité qui se forme est jaune au lieu d'être noir comme au début. Le protochlorure d'étain s'est transformé en bichlorure et le dépôt jaune est constitué par du bisulfure. Filtrant alors la solution, on l'évapore dans le vide sur l'acide sulfurique; au bout de peu de temps, on voit se déposer de petits cristaux transparents, incolores, qui sont des octaèdres. Ces cristaux sont formés par le chlorure double de lithium et d'étain au maximum. Ce composé est très facilement décomposable; abandonnés à l'air, les cristaux deviennent opaques par suite de dissociation. Le chlorure de lithium se liquéfie en imprégnant le papier sur lequel on avait placé ces cristaux, et le bichlorure d'étain se transforme en bioxyde.

Lorsqu'on chauffe ce sel, il perd son eau de cristallisation qui vient se condenser sur les parois froides du tube. Il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique et du chlore libre pour peu qu'on élève la température vers 140° ou 150°.

Il reste dans le tube une masse blanche en grande partie insoluble dans l'eau et constituée par de la lithine et du bioxyde d'étain.

Ce sel se dissout dans une petite quantité d'eau sans décomposition; mais, aussitôt qu'on augmente la proportion d'eau, sa dissociation commence.

Le bichlorure d'étain mis en liberté se décompose à son tour en présence

d'un excès d'eau pour donner naissance à un précipité de bioxyde d'étain.

Les analyses de ce sel ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Sn	24,13	23,64
Cl	43,56	43,05
Li	2,86	3,09
HO	29,45	30,41
	100,00	100,00

L'étain a été séparé à l'état de sulfure par courant d'hydrogène sulfuré dans une solution chaude et étendue. Ce sulfure a été traité par l'acide nitrique; l'étain transformé en bioxyde a été dosé à cet état.

Le chlore a été dosé par pesée après précipitation par l'azotate d'argent; mais l'étain se précipite en même temps à l'état de stannate d'argent : les résultats se trouveraient entachés d'erreur.

Aussi, pour faire ce dosage, doit-on d'abord précipiter l'étain à l'état de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré, pour le séparer de la liqueur; puis détruire l'excès d'hydrogène sulfuré au moyen de sulfate de sesquioxyde de fer. Ces opérations doivent se faire à froid pour éviter les pertes d'acide chlorhydrique.

On dose alors le chlore par la méthode ordinaire.

Malgré toutes ces manipulations lentes et susceptibles de causer des pertes, j'ai obtenu des résultats un peu faibles, il est vrai, mais suffisamment concordants :

I.	II.	III.	Calculé.
42,80	42,90	43,05	43,56

Le lithium et l'eau ont été dosés comme pour les autres chlorures que j'ai étudiés.

Je n'ai pu obtenir le chlorure double d'étain et de lithium, dans lequel l'étain se trouve au minimum. Il doit se former et exister dans la liqueur au moment de la dissolution du protochlorure d'étain dans le chlorure de lithium, puisqu'à ce moment, et tant qu'elle est incristallisable, il ne se sépare aucun dépôt et que l'hydrogène sulfuré y détermine un précipité de protosulfure noir. Mais tous mes efforts pour isoler ce sel de sa solution sont restés jusqu'ici infructueux. Je ne puis donc que supposer son existence et n'en puis donner la formule.

Chlorure double d'étain et de potassium. — Rammelsberg [1], en mélangeant les solutions des deux sels, a obtenu des cristaux répondant à la formule

$$KCl, SnCl, HO.$$

Les analyses de ce sel lui ont donné :

	Trouvé.	Calculé.
K	22,79	22,00
Sn	33,32	33,07
Cl	»	39,87
HO	»	5,06
		100,00

Ces cristaux dérivent du prisme droit à base parallélogramme, ils sont solubles dans l'eau et se décomposent à l'ébullition.

Poggiale a décrit un sel double répondant à la formule $2KCl, SnCl, 3HO$.

Marignac a obtenu le composé $2KCl, SnCl, 2HO$, dans les mêmes conditions.

Chlorure double d'étain et d'ammonium $AzH^4Cl, SnCl, HO$. — Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, il cristallise en octaèdres. Berzélius l'a obtenu le premier et c'est Apjöhn qui l'a analysé.

Rammelsberg en a repris l'étude, et ses analyses ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4	10,24	11,49
Sn	35,94	37,52
Cl	44,39	45,25
HO	»	5,74
		100,00

Poggiale décrit un composé ayant pour formule $2AzH^4Cl, SnCl, 3HO$.

Les sels doubles formés par le bichlorure d'étain et le chlorhydrate d'ammonium se préparent en grand dans l'industrie sous le nom de *sel*

---

(1) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

pink : ce sont des mélanges à proportions variables, mais se rapprochant tous de la formule AzH^4Cl, $SnCl^2$, ce sont des sels anhydres.

Chlorure double d'étain (*maximum*) *et d'ammoniaque*. — Berzélius décrit un sel double répondant à la formule AzH^4Cl, $SnCl^2$, qui cristallise en octaèdres inaltérables à l'air, solubles à 18° dans 3 parties d'eau et qui se décomposent en laissant déposer du bioxyde d'étain, si l'on étend la liqueur.

Ce composé s'obtient en ajoutant à une solution de bichlorure d'étain marquant 70°B. 2 parties de chlorure d'ammonium pur.

Bolly et Léwy attribuent au sel pink la même formule.

Rammelsberg a préparé ce sel double et est d'accord avec Berzélius.

Chlorure double d'étain (*maximum*) *et de potassium* $SnCl^2$, KCl. — Ce sel s'obtient de la même façon que le chlorure double d'ammonium. Berzélius, Jacquelain et Rammelsberg s'accordent à considérer ce sel comme anhydre.

Voici les résultats des analyses de Rammelsberg :

	Trouvé.	Calculé.
K.....................	18,92	19,15
Sn	29,26	28,78
Cl	»	52,07
		100,00

Chlorure double d'étain (*maximum*) *et de sodium* $NaCl$, $SnCl^2$, $5HO$. — Ce sel s'obtient en chauffant au bain de sable 3 parties d'une solution de bichlorure d'étain marquant 70°B. à la température de l'ébullition et en y ajoutant 2 parties de chlorure de sodium pur. En laissant refroidir, il se dépose des cristaux prismatiques très déliquescents, qui ont été obtenus et analysés par Rœsler. C'est ce sel qui constitue le plus souvent le chlorure stannique du commerce.

SECONDE PARTIE.

Tous les chlorures doubles que j'ai préparés en combinant le chlorure de lithium avec les chlorures de manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre, cadmium, étain présentent des propriétés communes.

Tous ces sels contiennent de l'eau de cristallisation.

Ils sont tous dissociables par l'eau, stables en présence d'un excès d'un de leurs composants, le chlorure de lithium.

Ils ont la coloration du chlorure anhydre du métal qui entre dans leur composition :

Le chlorure double de nickel et de lithium est jaune.

Le chlorure double de cobalt et de lithium est bleu.

Le chlorure double de cuivre et de lithium est rouge rubis.

La chaleur les décompose en donnant naissance soit à un oxychlorure, soit à un oxyde du métal qui entre dans la combinaison.

Si l'on ne compare entre eux que les quatre premiers chlorures doubles obtenus avec les métaux appartenant à la série magnésienne, manganèse, fer, nickel, cobalt, on est frappé par la grande analogie que ces composés présentent.

Tous ces chlorures ont une formule identique : $2MCl, LiCl, 6HO$; ils sont tous dissociables par l'eau, contiennent tous la même quantité d'eau de cristallisation. Ils sont tous efflorescents dans une atmosphère sèche et tous décomposables par la chaleur.

Les cristaux des chlorures doubles formés par la combinaison des chlorures de manganèse ou de fer avec le chlorure de lithium sont identiques.

Les sels formés par la combinaison des chlorures de manganèse, de fer, de nickel ou de cobalt avec le chlorure de lithium cristallisent dans le même système.

Les chlorures doubles de la série magnésienne à base de lithium sont donc isomorphes et ont entre eux les plus grands rapports, comme on l'a déjà observé pour les sulfates doubles appartenant à cette même série de métaux.

Ces résultats viennent confirmer les vues théoriques émises à propos de l'isomorphisme des sels doubles formés par les métaux de la série magnésienne.

Hautz avait déjà tenté de vérifier cette théorie avec les chlorures doubles de cette série à base d'ammoniaque.

Dans ses expériences, dont les résultats sont exposés dans la première Partie de ce travail, à côté des chlorures doubles de lithium correspondants, il a obtenu deux séries de sels, l'une répondant au type $2MCl, AzH^4Cl, 12HO$ qu'il avait pu préparer avec les chlorures de magnésium, de nickel et de cobalt; les autres au type $2MCl, AzH^4Cl, 4HO$, qu'il a préparés avec les chlorures de magnésium et de manganèse.

Les résultats obtenus par Hautz ne montrent pas aussi clairement que les miens l'analogie du chlorure double de la série magnésienne entre eux. Ils semblent diviser en deux séries cette classe de composés qui doit être unique; ceci tient sans doute à ce qu'il n'a pu obtenir qu'une partie des composés appartenant respectivement aux séries du type

$$2MCl, AzH^4Cl, 12HO \quad \text{et} \quad 2MCl, AzH^4Cl, 4HO.$$

En étudiant les chlorures doubles à base de lithium du type

$$2MCl, LiCl, 6HO,$$

j'ai pu réussir à obtenir presque tous les chlorures de cette série, et tous ceux que j'ai pu analyser répondent tous à la même formule.

Cette série serait complète si j'avais pu isoler et faire cristalliser le chlorure double de lithium et de magnésium. Mais ce chlorure double est tellement déliquescent qu'on ne peut l'isoler, et ses composants se dissocient si facilement, qu'on ne peut même le faire cristalliser qu'en concentrant la liqueur dans une atmosphère saturée d'acide chlorhydrique. On peut cependant supposer avec vraisemblance qu'il répond à la même formule et qu'il est isomorphe avec les autres sels doubles de la série magnésienne que j'ai obtenus.

Jusqu'à présent, on avait supposé que les chlorures doubles formés avec le lithium devaient posséder la même propriété, la même formule et le même aspect que ceux à base de potassium. Cette supposition ne s'est pas trouvée réalisée dans les composés à base de lithium que j'ai obtenus. En général, les chlorures doubles potassiques décrits renferment 1 équi-

valent de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure de potassium; ils sont anhydres ou contiennent 1 ou 2 équivalents d'eau; ils ont la couleur du sel métallique hydraté, affaiblie cependant par la présence du chlorure alcalin.

Les chlorures doubles formés avec le lithium, au contraire, contiennent tous une certaine proportion d'eau de cristallisation et ont tous 2 équivalents de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure de lithium. Ils ont, en outre, la couleur du chlorure métallique anhydre.

Ces composés se rapprocheraient plutôt des chlorhydrates de chlorure des métaux qui entrent dans leur composition.

On doit considérer un chlorhydrate métallique comme un véritable chlorure double dans lequel l'hydrogène joue le rôle d'un métal.

Ces chlorhydrates de chlorure sont très difficiles à obtenir cristallisés. Ils se décomposent avec la plus grande facilité et ne sont stables que dans certaines conditions. Toutes ces propriétés ne permettent de les obtenir purs qu'avec grande difficulté et peuvent faire naître des incertitudes sur leur composition; pourtant on a pu en obtenir et en analyser un certain nombre. Comparons les chlorhydrates de chlorure avec le chlorure double de lithium du même métal :

Le cuivre donne un chlorhydrate de chlorure décrit par Engel répondant à la formule $2CuCl, HCl, 6HO$; ce sel est rouge grenat et dissociable par addition d'eau. Ce composé ressemble par sa coloration et ses propriétés au chlorure double de cuivre et de lithium : il n'en diffère que par sa formule, par 1 équivalent d'eau.

M. Engel attribue la coloration bleue des solutions de chlorure de cobalt, chaudes, à la formation d'un chlorhydrate de cobalt. Ce composé a été obtenu par M. Sabatier (1) qui n'en a pas fait l'analyse; il se comporte comme le chlorure double de lithium et de cobalt et, d'après des considérations théoriques, M. Engel arrive à conclure que la formule probable est précisément $2CoCl, HCl, 6HO$ semblable à celle du chlorure double de lithium qui est $2CoCl, LiCl, 6HO$.

M. Berthelot a obtenu un chlorhydrate de chlorure de cadmium répondant à la formule $2CdCl, HCl, 7HO$, qui cristallise en aiguilles, fumantes à l'air.

Ce chlorhydrate de chlorure a précisément une formule identique à

(1) Sabatier, *Comptes rendus,* t. CVIII, p. 42; 1889.

celle du chlorure double de cadmium et de lithium qui est

$$2CdCl, LiCl, 7HO.$$

M. Engel a obtenu un chlorhydrate de bichlorure d'étain répondant à la formule $SnCl^2, HCl, 6HO$; la formule de ce composé ne diffère que par 2 équivalents d'eau de la formule du chlorure double d'étain et de lithium $SnCl^2, LiCl, 8HO$.

Il ressort de ces comparaisons que les chlorures doubles à base de lithium, que j'ai obtenus, se rapprochent plus des chlorhydrates de chlorure que des autres chlorures doubles.

Si l'on veut classer les chlorures doubles formés par un même métal avec les divers chlorures alcalins, on doit les placer dans l'ordre suivant :

Le chlorhydrate de chlorure;

Le chlorure double de lithium;

Le chlorure double d'ammonium;

Le chlorure double de sodium;

Le chlorure double de potassium.

Les trois premiers composés contiennent tous 2 équivalents de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure alcalin, et ne diffèrent entre eux que par la proportion d'eau de cristallisation.

Ils répondent à la formule générale $2MCl, ACl, xHO$.

Les chlorures doubles de potassium et de sodium contiennent 1 équivalent de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure alcalin, et répondent à la formule générale MCl, ACl, xHO. Le chlorhydrate d'ammoniaque, placé dans les mêmes conditions, peut donner naissance à des sels analogues et répondant aussi à la formule MCl, ACl, xHO.

Comme, d'autre part, ainsi que nous l'avons vu plus haut, ces derniers donnent aussi des chlorures doubles de la forme $2MCl, ACl, xHO$, ce radical ammonium peut être considéré comme étant un type de transition entre le lithium et le potassium.

Dans le Tableau ci-après se trouvent réunis tous les chlorures doubles dont il est question dans ce travail. On peut se rendre facilement compte par son examen des relations et des différences qui existent entre ces chlorures.

TABLEAU

DES

CHLORURES DOUBLES DÉCRITS DANS CETTE THÈSE.

HYDROGÈNE $H = 1$.	LITHIUM $Li = 7$.	AMMONIUM $AzH^4 = 18$.		SODIUM $Na = 23$.	POTASSIUM $K = 39$.
	$2MnCl, LiCl, 6HO$	$2MnCl, AzH^4Cl, 4HO$	$MnCl, AzH^4Cl, HO$		
	$2FeCl, LiCl, 6HO$		$FeCl, AzH^4Cl$		$FeCl, KCl$
	$2NiCl, LiCl, 6HO$	$2NiCl, AzH^4Cl, 12HO$			
$2CoCl, HCl, 6HO$	$2CoCl, LiCl, 6HO$	$2CoCl, AzH^4Cl, 12HO$			
$2CuCl, HCl, 6HO$	$2CuCl, LiCl, 5HO$	$2CuCl, AzH^4Cl$	$CuCl, AzH^4Cl, 2HO$		$CuCl, KCl, 2HO$ $2CuCl, KCl$
$2CdCl, HCl, 7HO$	$2CdCl, LiCl, 7HO$	$2CdCl, AzH^4Cl, HO$			$2CdCl, KCl, HO$
$SnCl^2, HCl, 6HO$	$SnCl^2, LiCl, 8HO$		$SnCl^2, AzH^4Cl$	$SnCl^2, NaCl, 5HO$	$SnCl^2, KCl$

CONCLUSION.

Dans la première Partie de cet Ouvrage se trouvent exposés :

1° La préparation, la description, l'analyse, les modes de formation et les conditions de stabilité et de conservation de sept chlorures doubles nouveaux que j'ai obtenus le premier, en combinant le chlorure de lithium avec des chlorures métalliques.

Ce sont :

Le chlorure double de manganèse et de lithium......	2 Mn Cl, Li Cl, 6 HO
Le chlorure double de fer et de lithium............	2 Fe Cl, Li Cl, 6 HO
Le chlorure double de nickel et de lithium..........	2 Ni Cl, Li Cl, 6 HO
Le chlorure double de cobalt et de lithium..........	2 Co Cl, Li Cl, 6 HO
Le chlorure double de cuivre et de lithium..........	2 Cu Cl, Li Cl, 5 HO
Le chlorure double de cadmium et de lithium.......	2 Cd Cl, Li Cl, 7 HO
Le chlorure double d'étain et de lithium............	Sn Cl^2, Li Cl, 8 HO

2° La description des chlorures doubles connus, formés, par les combinaisons des chlorures alcalins avec ceux des métaux cités ci-dessus.

Dans la deuxième Partie se trouve un examen critique de ces chlorures doubles, qui fait ressortir :

L'identité des chlorures doubles à base de lithine appartenant à la série magnésienne, lesquels sont isomorphes;

La grande analogie que présentent les chlorures doubles de lithium entre eux;

Le rapport qui existe entre ces sels et les chlorhydrates de chlorure des métaux correspondants;

La différence entre les chlorures doubles à base de lithium et ceux qui sont formés avec les autres chlorures alcalins.

Qu'il me soit permis, en terminant ce travail, de témoigner à mon excellent maître M. le professeur Riche toute la reconnaissance que je lui dois.

C'est grâce à ses conseils, à ses leçons, à la bienveillance qu'il m'a tou-

jours témoignée que j'ai pu entreprendre ces travaux et obtenir ces résultats.

Accueilli par lui dans son laboratoire au début de mes études; bientôt accepté, encore par lui, comme préparateur de son Cours, j'ai pu, sous sa bienveillante et savante direction, me familiariser avec les difficultés de la carrière que j'avais embrassée. Il m'a rendu attrayants, par son enseignement si clair et si bien ordonné, les débuts, si ingrats d'ordinaire.

Qu'il veuille donc bien accepter ici l'expression de ma profonde gratitude.

Il me reste encore à remplir un devoir en demandant à M. le professeur Moissan de me permettre de lui exprimer mes sentiments de reconnaissance, pour les bons conseils qu'il a bien voulu me donner, pendant le cours de ces travaux accomplis dans un laboratoire voisin du sien.

Ce voisinage m'a souvent été bien favorable par suite des rapports fréquents qu'il avait établis entre nous, et dont j'ai aussi largement profité que possible, grâce à la complaisance inépuisable de ce maître.

J'ai encore à remercier M. le professeur Jungfleisch, qui le premier m'a conseillé d'étudier les sels de lithine et qui m'a toujours montré les sentiments les plus bienveillants.

Heureux l'élève qui a rencontré, à ses débuts, la direction et l'appui de tels maîtres!

Vu : Le Directeur de l'École,
G. PLANCHON.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
Al. RICHE.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

BIBLIOGRAPHIE.

Adams et Merrick .... *American Chymist*, 2e série, t. II, p. 46.
Berthelot et Isloway. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 201.
Berthelot .... *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII.
Berzélius .... *Traité de Chimie*; 1847.
Blas .... *Analyse électrolytique, quantitative, exposé de la méthode de Classen* (G. Carré; 1886).
Bonsdorff .... *Pogg. Ann.*, t. XVII, p. 130.
Cap et Henry .... *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIII.
Carnot (Ad.) .... *Bulletin de la Société Chimique*, 3e série, t. II, p. 280-547.
Classen............ Voir Blas.
Crofts .... *Phil. Mag.*, t. XXI.
Dehérain........... *Thèse pour le Doctorat ès Sciences*; 1859.
Ditte.............. *Leçons de Chimie* (Dunod; 1891).
Dumas.............. *Traité de Chimie*.
Engel .... *Bulletin de la Société de Chimie*, 3e série, t. II.
Fritzsche.......... *Journ. für prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 483; t. XXV, p. 126.
Genth .... *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXI, p. 164.
Hauer (Von)........ *Wien Acad. Bericht.*, t. XVII.
Hautz.............. *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. 66, p. 280.
Henry. .... (Voir Cap.) *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIII.
Hisinger........... *Gilb. Ann.*, t. XXVII, p. 273.
Isloway............ Voir Berthelot.
Merrick .... Voir Adams.
Merrick .... *Jahresbericht*, p. 251; 1876.
Meyerhoffer .... *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 3e série, t. IV; 1889.
Mitscherlisch ..... *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. LXXIII, p. 384.
Neumann............ *Liebig Ann. Chem.*, t. CCXLIV, p. 329-348.
Rammelsberg .... *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.
Riche.............. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 351.
Sabatier........... *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 42; 1889.
Troost............. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI.
Tupputi............ *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXVIII.

18703 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

18703 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.